

# 石油暨石化產業科技學術合作

## 八十八年度期中報告

**PVDF 薄膜之製備、改質及在滲透蒸發程序之應用**

**PVDF membranes formation, modification and  
application in pervaporation separation process**

計劃編號：NSC88-CPC-E-032-014

執行期限：民國 87 年 08 月 01 日至民國 88 年 07 月 31 日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：鄭 廖 平

執行單位：淡江大學化學工程學系

中華民國八十八年五月

## 目錄

|           |    |
|-----------|----|
| 一、計劃目標    | 1  |
| 二、研究方法及步驟 | 2  |
| 三、目前實驗進度  | 13 |
| 四、結果與討論   | 21 |
| 五、結論與建議   | 29 |

## 一、計劃目標

本研究的主要目標，在於克服一般分離酒精-水溶液時所遭遇的共沸問題，以傳統的蒸餾方式，吾人無法獲得高純度酒精，因此我們使用薄

膜滲透蒸發程序，以突破共沸點之障礙。而一般使用濕式法或乾式法所製之薄膜，在滲透蒸發上的表現往往是無法同時兼顧到選擇度與通量，於是本研究利用 PVDF 多孔型薄膜為基材，經過電漿法改質在薄膜的表面上接上一層親水的聚壓克力酸，借此得到一高通量且高分離度之滲透蒸發薄膜，使更滿足工業應用之經濟成本。

## 二、研究方法及步驟

### 2.1 薄膜基材的製備

工業上最常用的製膜方式為相轉換法，通常藉由控制高分子溶液的濃度、溫度與沉澱液的濃度等條件，製備各種孔隙結構之薄膜，以適應不同的需求。相轉換法又可以細分為乾式(dry)、濕式(wet)、乾濕式(dry/wet)、熱相轉換(thermal phase inversion)等方法[1-4]，其中乾式法是將高分子與溶劑混合成製膜液，藉由溶劑的揮發使得高分子緩慢的成膜。濕式法是將高分子製膜液浸漬於非溶劑中，將製膜液中的溶劑萃取出來，引發製膜液之相分離，而使高分子從溶液中沈澱析出，然後將低分子成分萃出以形成孔隙結構。若將製膜液先在空氣中揮發一段時間後，再浸入沉澱槽中則稱為乾濕式法。熱相轉換法係將高溫下之製膜液驟冷至低溫狀態，使其發生液-液相分離或 spinodal decomposition[3,4]，高分子和溶劑因而分離形成薄膜。本研究中我們將採用濕式相轉換法來製備多孔型 PVDF 薄膜，並將其改質、增加親水性，以提升滲透蒸發之流量。薄膜改質之方法主要有下列幾種[5-13]：摻合(blending)、化學接枝高分子、放射線接枝、交聯、共聚合、電漿聚合(plasma polymerization)改質等，其中我們選擇電漿改質從事薄膜之改質。

### 2.2 電漿改質

一般氣體分子為電中性之絕緣狀態，然而在強大的能量及電場中，可將其激發產生電子、離子、自由基等，稱之為電漿狀態。電漿的活性及能量比氣態物質高，利用電漿吾人可將膜材之表面活化(生成自由基)，而使高分子接枝於薄膜表面。電漿聚合薄膜的應用十分廣泛，例如製作防蝕表面、親水表面、生醫膜材及用於各種分離程序之薄膜等。一般來

說使用電漿改質薄膜具有以下的優點[14,15]：

- (a)可生成一均勻無孔的薄膜覆蓋在基材的表面。
- (b)對於基材附著良好，不會脫落。
- (c)所形成的聚合物具有相當高的安定性，不會溶解。
- (d)對於基材而言僅對其表面加以改質，不會影響基材本身的性質及結構。

將電漿改質技術應用於滲透蒸發薄膜之製作是相當新的領域，其主要目的是改變薄膜基材之親水性，以提高滲透蒸發之效率[16]。本研究預計將聚壓克力酸(poly(acrylic acid))接枝於疏水的 PVDF 薄膜表面。壓克力酸之單體具碳、碳雙鍵，因此有利於電漿之自由基聚和反應，其反應機構示於圖 2.1。

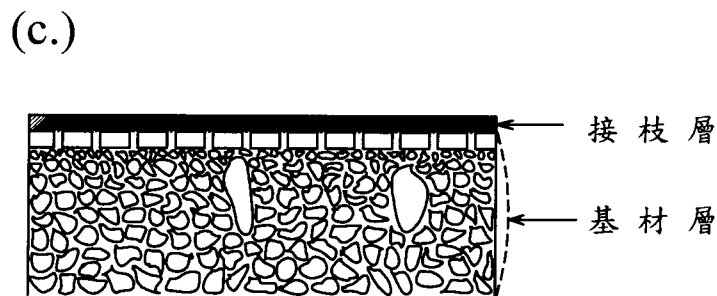
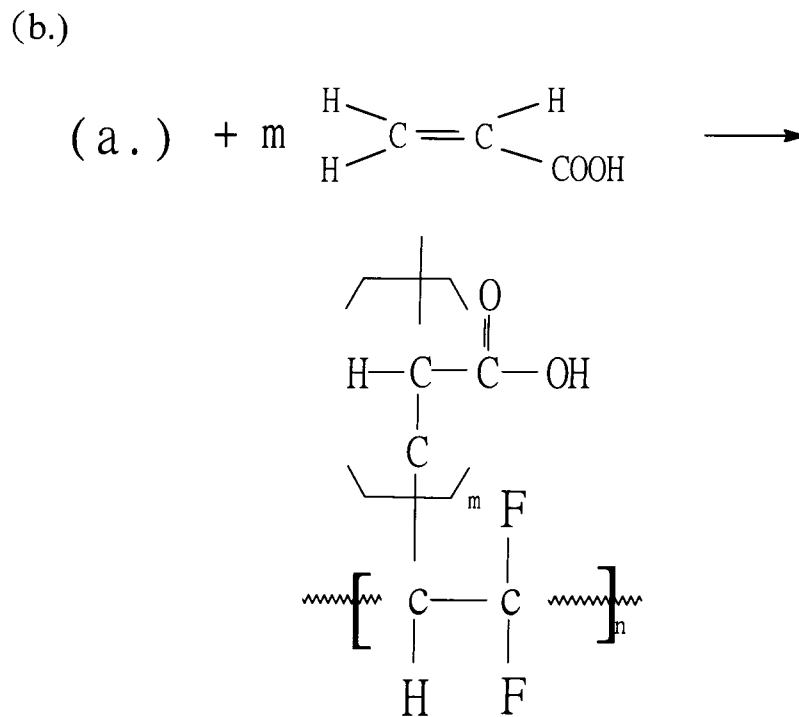
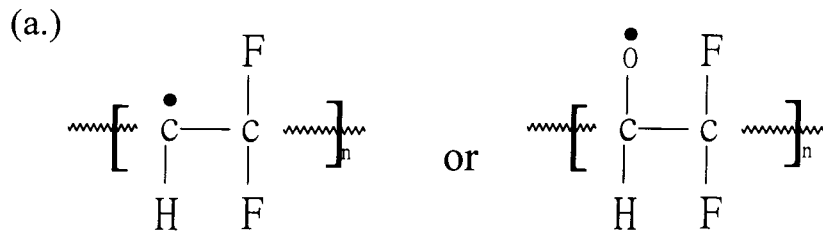


圖 2.1 (a.) PVDF 高分子照射電漿後帶有自由基  
(b.) PVDF 高分子接枝上壓克力酸  
(c.) PVDF 薄膜接枝之示意圖

## 2.3 滲透蒸發

滲透蒸發(pervaporation)結合了滲透(permeation)和蒸發(vaporization)兩種不同的程序，如圖 2.2 所示；首先，上游液體因其對薄膜之親和性不同，以不同比例溶入薄膜表層，而使薄膜成為膨潤狀態；接著各成分在膨潤層中進行擴散，因分子大小及成分間之交互作用影響，各成分將以不同速率前進；最後，產物分子在薄膜內氣化、脫附離開薄膜。而一般滲透蒸發的裝置如圖 2.3 所示，原料溶液由進料端（上游）進入操作單元，透過具備選擇性之薄膜後以氣體形式由滲透端（下游）離開，再經過冷凝後成為液體或固體之滲透產物 (permeate)，而另一部份未進入薄膜之溶液則成為所謂上游產物 (retentate)，操作時下游處必需保持在低壓狀態，其壓力必需小於進料之飽和蒸氣壓，通常可由抽真空或使用攜帶氣體 (carrier gas) 等方式來達成。

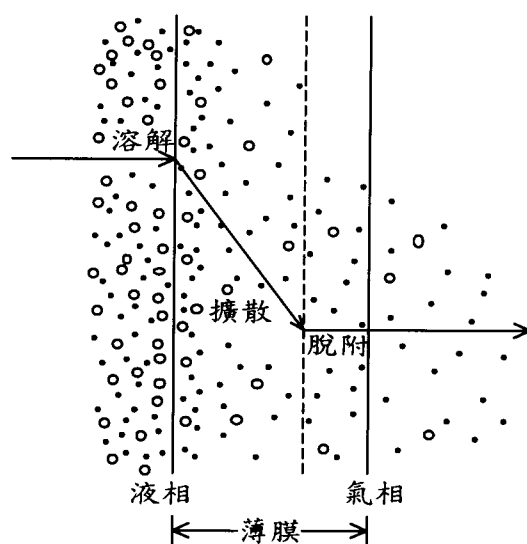


圖 2.2 滲透蒸發輸送機構示意圖。其中 ●、○ 為欲分離之分子。

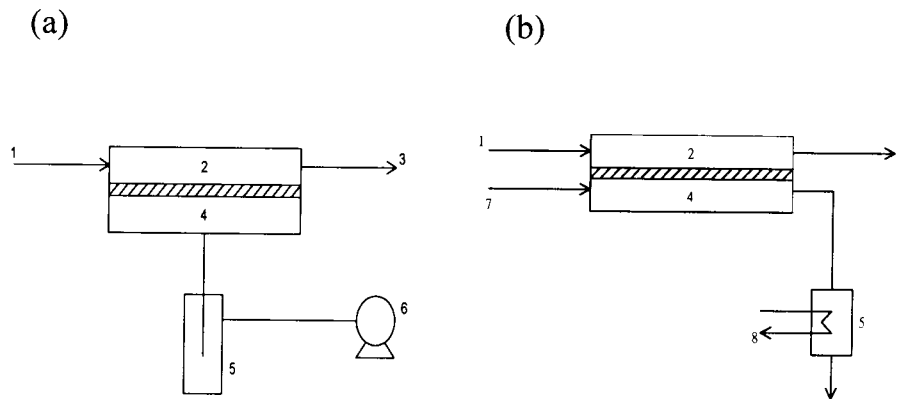


圖 2.3 滲透蒸發裝置示意圖。1：進料、2：進料槽、3：殘餘產物、  
4：滲透端、5、8：冷凝器、6：真空幫浦、7：運送氣體。

基於節省能源及設備簡單的優點，利用薄膜來做滲透蒸發，在分離共沸物，熱敏感混合物和沸點相近溶液方面已被廣泛的應用，於工業界尤其針對醇類水溶液及有機廢水的分離方面，新薄膜材質的開發及改質都研究中。

## 2.4 滲透蒸發薄膜

用於滲透蒸發之薄膜通常為非對稱性結構 (asymmetric structure)；其上表面為很薄的緻密皮層，皮層以下則由多孔結構組成。薄膜之選擇性大部分取決於皮層之性質，多孔層則作為支撐物，其孔隙多半互相連通以使阻力降低。非對稱型薄膜可用相逆轉法來製備，此方法主要將高分子溶液與非溶劑接觸，而引發相分離來形成薄膜，其結構乃屬一次成形。工業上則廣泛使用複合薄膜，此類型薄膜是在微孔型薄膜上沈積一或多層具選擇性之緻密層；其方法主要有浸漬—塗佈(dip-coating)、電漿聚合(plasma polymerization)、介面聚合 (interfacial polymerization) 等[17-20]。緻密層與多孔層通常為不同材質，其典型之結構示於圖 2.4。



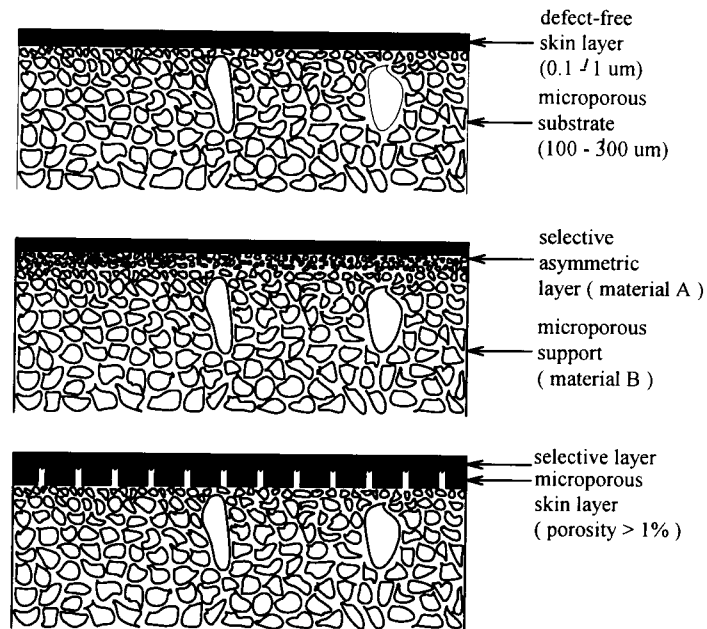


圖 2.4 複合薄膜之結構示意圖。

## 2.5 實驗材料及裝置

1. 聚偏二氟乙烯 (Poly(vinylidene flouride), 簡稱 PVDF): AUSIMONT USA. INC., HYLAR 5000 HP。
2. 正己烷 (Hexane): 益和, 95 wt. %, 工業級, 分子量 86.18, 沸點 69 °C, 密度 0.659 g/ml。
3. 異丙醇 (2-propanol): 益和, 95 wt. %, 工業級, 分子量 60.1, 沸點 82.4 °C, 密度 0.785 g/ml。

4. 乙醇 (Ethanol absolut) : Riedel-de Haen, 99.8 wt. %, 試藥級, 分子量 33, 沸點 78-79 °C, 密度 0.79-0.791 g/ml。
5. NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) : Acros, 99 %, 試藥級, 密度 1.02 g/ml。
6. 壓克力酸 (Acrylic acid) : Acros, 99.5 %, 試藥級, 密度 1.051。

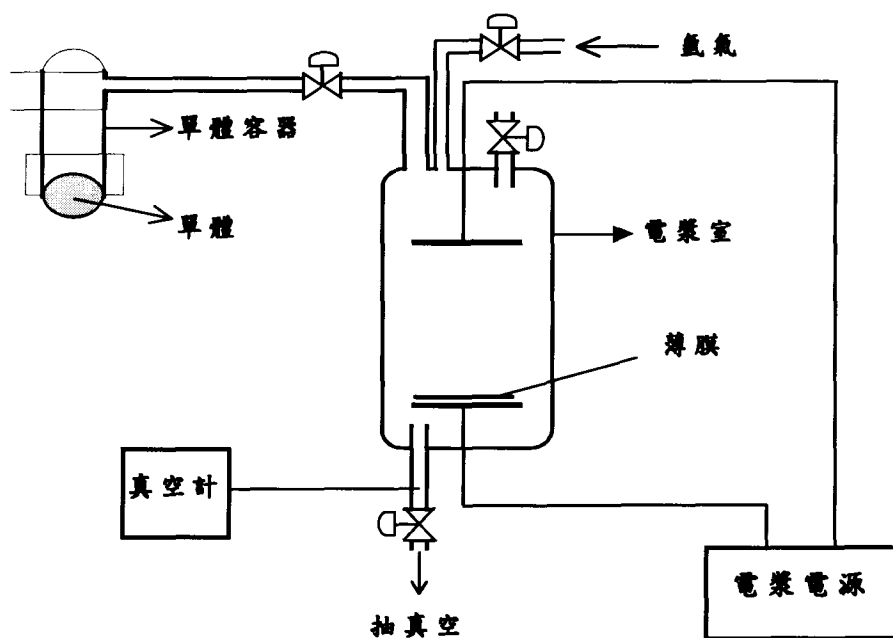


圖 2.5 電漿反應器裝置圖

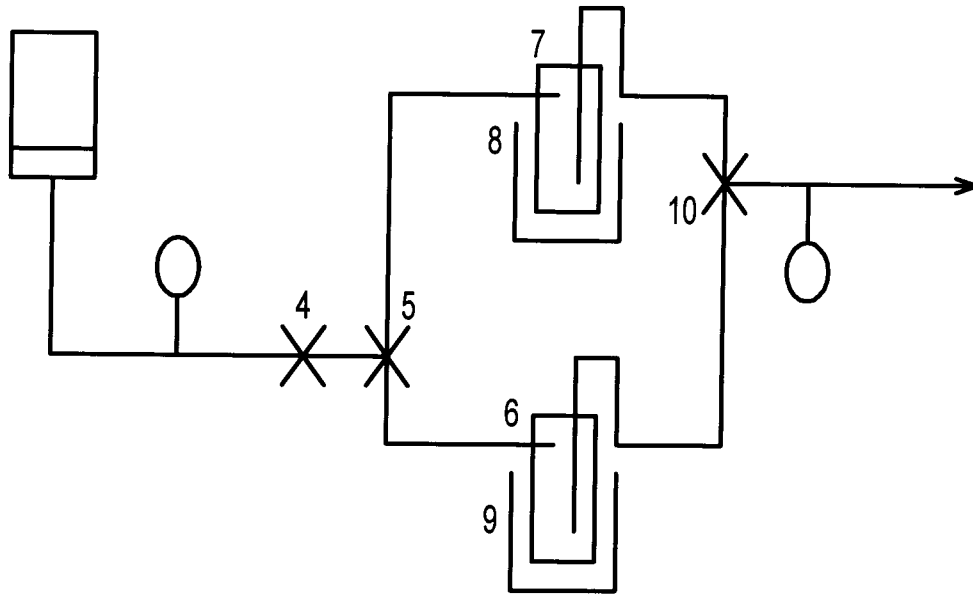


圖 2.6 滲透蒸發裝置圖。1：進料容器，2：薄膜模組，3、11：壓力指示計，  
4、5、10：開關閥，6、7：冷凝器，8、9：液態氮筒，12：真空幫浦。

## 2.6 實驗方法

### 薄膜製備

首先配製製膜溶液（20% PVDF，80% NMP），置於 50℃ 旋轉烘箱中攪拌溶解 6 小時，拿出製膜液置於室溫下 6 小時備用，將適量的製膜液倒在乾淨的玻璃上，以刮刀刮平，將玻璃板迅速、平順浸入水中，待薄膜成形後取出，浸於異丙醇中 24 小時，再置於正己烷中浸泡 24 小時以萃取出溶劑，取出乾燥後置於 25℃ 的真空烘箱中抽出殘餘的溶劑約 30 分鐘。SEM 結構圖示於圖 4.2。

### 薄膜改質

薄膜以電漿接枝改質，電漿反應器之結構示於圖 2.5。首先將薄膜置於甲醇中 24 小時以去除薄膜表面上之雜質，取出烘乾備用。將薄膜放入

電漿器中，抽真空至 0.00001 torr 以下除氧二十分鐘，通入 Ar 氣並保持在 0.4 torr 下，打開電漿 60 秒使薄膜的表面產生自由基，將薄膜曝於空氣中 10 分鐘使薄膜表面的自由基轉換為過氧化基，將薄膜放入單體水溶液之中進行接枝反應。本次實驗所用之單體濃度為 15%、20%、25%、30%、35%、40% wt AA（此反應單體溶液事先已經過除氧的步驟），溶液中並加入  $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$  以抑止溶液單體自身聚合，反應溫度為  $80^\circ\text{C}$ ，反應時間為 1 小時~10 小時，反應結束後，取出薄膜以去離子水清洗 24 小時，烘乾備用。

### 滲透蒸發

滲透蒸發裝置於圖 2.6。將乾燥的薄膜置於進料容器底部薄膜夾具中，倒入欲分離溶液靜置 8 小時使薄膜膨潤備用；進行滲透蒸發實驗時將滲透蒸發系統抽真空至 0.1 torr，並且在冷凝器中(圖 6、6)倒入液態氮加以冷凝，將進料容器與系統以連接鈎環連接，打開進料閥，經過 60 分鐘系統達穩定後，在收集器(圖 6、7)中放入液態氮開始收集並且計時，經過一段時間後將收集器的液態氮移除，讓系統與大氣相通回復成一大氣壓，取出收集器並且測量其收集溶液之重量，利用折射儀或氣相層析儀測量溶液的濃度。

## 2.7 參考文獻

1. M. Mulder, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1991)
2. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes," John Wiley & Sons, NY, (1985)
3. J. S. Huang, W. I. Goldberg, and A. W. Bjerkaas, Physical Review Letters, 32, (1974) 921
4. F. J. Tsai and J. M. Torkelson, Macromolecules, 23 (1990) 775
5. R. Y. M. Huang, A. Moreira, R. Notarfonzo and Y. F. Xu, J. Appl. Polym. Sci., 359 (1988) 1191-1200.
6. Y. F. Xu and R. Y. M. Huang, J. Appl. Polym. Sci. 36 (1988) 1121-1128.
7. N. Tsubokawa and T. Oyanagi, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 31 (1993) 1633-1637.
8. 朱立行, "放射線高分子化學", 國立編譯館(1973).
9. Z. Yuzhong, Z. Keda and X. Jiping, J. Membr. Sci. 80 (1993) 297-308.
10. Y. S. Kang, S. W. Lee, U. Y. Kim and J. S. Shim, J. Membr. Sci., 51 (1990) 215.
11. R. Y. M. Huang and C. K. Yeom, J. Membr. Sci., 62 (1991) 59-73.
12. A. K. Sharma, F. Millich and E. W. Hellmuth, J. Appl. Polym. Sci., 4 (1985) 21.

13. I. H. Coopes and K. J. Gifkin, J. Macromol. Sci. Chem., A17 (2) (1982) 217.
14. C. P. Ho and H. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci., 39 (1990) 1541
15. H. Yasuda, J. Polym. Sci., 16, (1981) 199.
16. Y. M. Lee and J. K. Shim, J. Appl. Polym. Sci., 61 (1996) 1245-1250.
17. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology," Ch3, p. 65~70
18. T. Hirotus, J. Appl. Polym. Sci., 34 (1987) 1159.
19. T. Hirotus, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 1287
20. T. Hirotus and S. Nakajima, J. Membr. Sci., in press

### 三、目前實驗進度

#### 3.1 薄膜改質

本研究在利用電漿技術將 PVDF 薄膜上接枝上聚壓克力酸方面已順利完成。表 4.1 及圖 3.1、圖 3.2 顯示接枝量隨反應時間及反應單體濃度變化情形的關係。結果顯示接枝量隨反應時間增加和反應單體濃度增加而增加，而當接枝時間過長時壓克力酸自身聚合嚴重使薄膜陷於膠體中無法取出，此為表 3.1 打 "X" 之情況。有關接枝量與反應條件的關係說明請參閱四、實驗結果。

表 3.1 PVDF 薄膜，經電漿改質，在各時間及  
反應單體濃度下之接枝量 (mg/cm<sup>2</sup>)

|      | 2 hr | 3 hr  | 4 hr  | 5 hr  | 6 hr | 8 hr |
|------|------|-------|-------|-------|------|------|
| 15 % | 0.1  | 0.13  | 0.16  | 0.19  | 0.2  | 0.22 |
| 20 % | 0.19 | 0.21  | 0.22  | 0.227 | 0.23 | 0.27 |
| 25 % | 0.22 | 0.225 | 0.238 | 0.245 | 0.25 | 0.33 |
| 30 % | 0.25 | 0.264 | 0.27  | 0.29  | 0.3  | 0.39 |
| 35 % | 0.27 | 0.35  | 0.44  | 0.45  | ×    | ×    |
| 40 % | 0.45 | 0.75  | ×     | ×     | ×    | ×    |

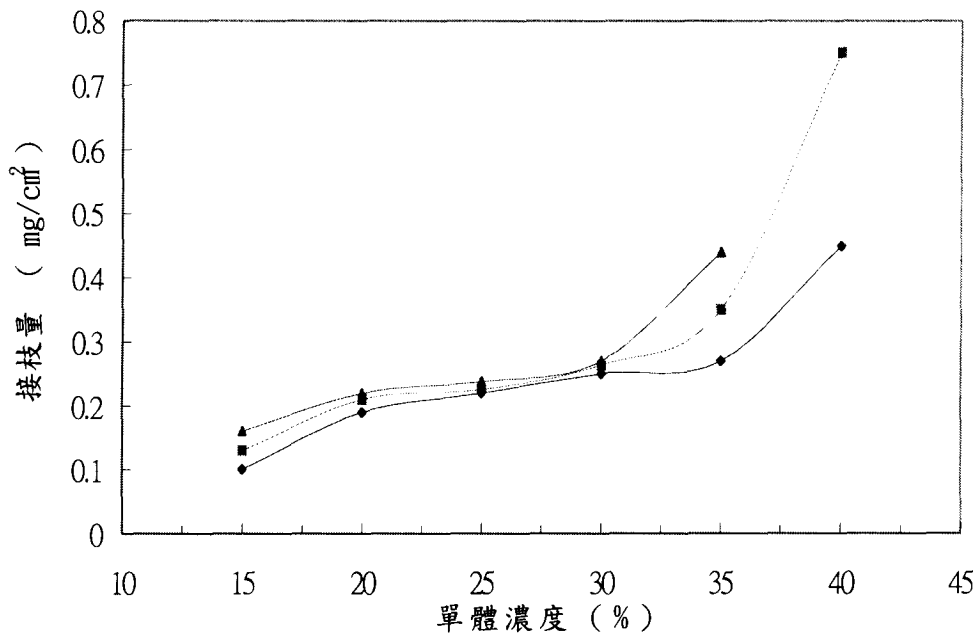


圖 3.1 單體濃度和枝枝量的關係，—▲—為反應 4 小時，  
—■—為反應 3 小時，—◆—為反應 2 小時。

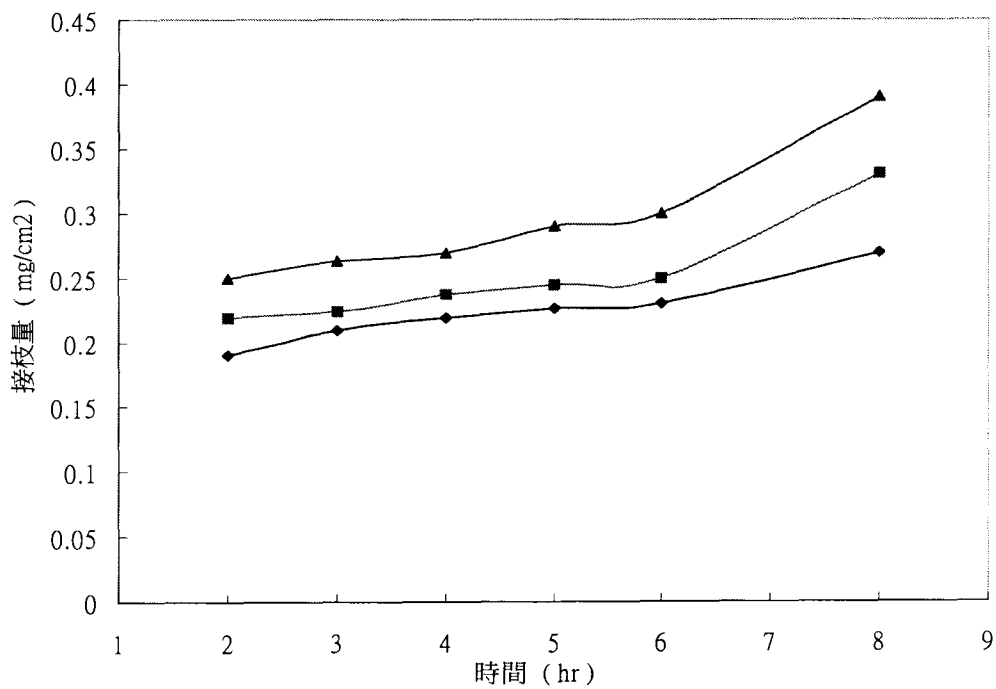


圖 3.2 單體濃度和枝枝量的關係，—▲—為反應濃度 30 wt%，  
—■—為反應濃度 25 wt%，—◆—為反應濃度 20 wt%。



### 3.2 滲透蒸發

在滲透蒸發方面我們取典型的四種不同的接枝量薄膜來測試，以了解接枝量和選擇度及滲透通量的關係。此四張薄膜之編號與其接枝量如表 3.2 所示。其滲透蒸發之結果分別示於表 3.3~3.6 及圖 3.3~3.8，可發現當接枝量增大時其分離度較佳而通量較小，整體表現以 PVDF -g- PAA (0.75) 最好，關於各薄膜結構與滲透蒸發表現說明請參閱，四、實驗結果。

表 3.2 四種不同的接枝量和編號：

| 編 號                   | 接枝量 ( mg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------|----------------------------|
| PVDF – g – PAA (0.2)  | 0.2                        |
| PVDF – g – PAA (0.3)  | 0.3                        |
| PVDF – g – PAA (0.45) | 0.45                       |
| PVDF – g – PAA (0.75) | 0.75                       |

表 3.3、圖 3.3 和圖 3.4 為 PVDF –g- PAA (0.2) 薄膜之滲透蒸發結果。

表 3.3 室溫下 PVDF-g-PAA (0.2) 薄膜  
之滲透蒸發分離水/酒精混合液

| 進料酒精濃度<br>( wt % ) | 出料酒精濃度<br>( wt % ) | 流 通 率<br>( kg/m <sup>2</sup> *hr ) | 水之選擇係數 |
|--------------------|--------------------|------------------------------------|--------|
| 0                  | 0                  | 2.8                                | 1.0    |
| 10                 | 8.2                | 2.82                               | 1.24   |
| 30                 | 26.5               | 2.8                                | 1.19   |
| 50                 | 44                 | 2.65                               | 1.27   |
| 70                 | 65                 | 2.75                               | 1.26   |
| 90                 | 84                 | 2.84                               | 1.71   |

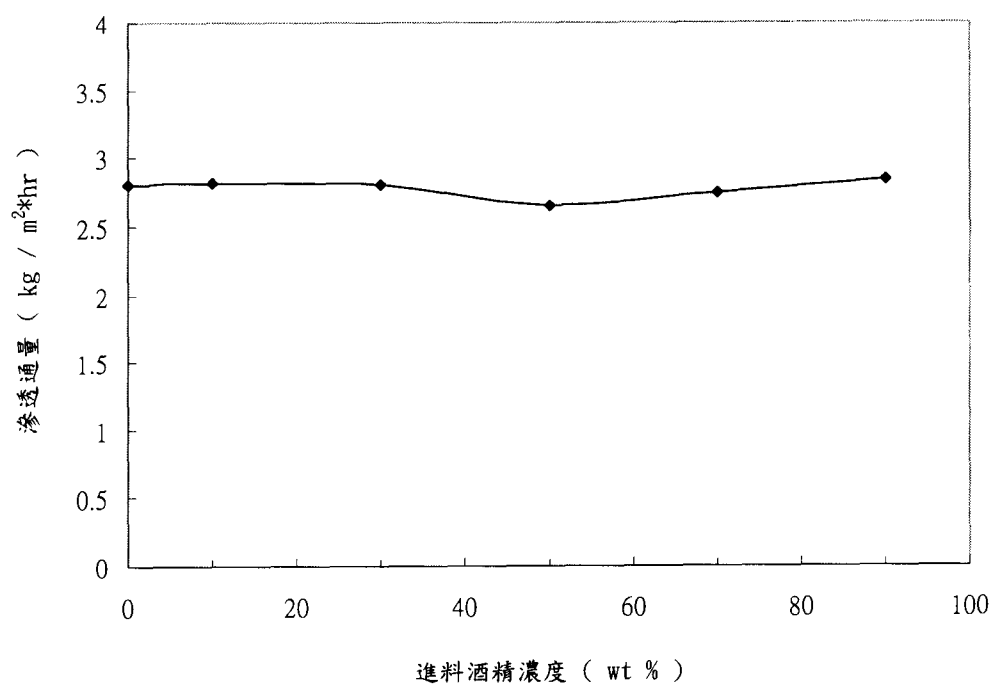


圖 3.3 PVDF - g - PAA(0.2) 薄膜之進料濃度與通量關係。

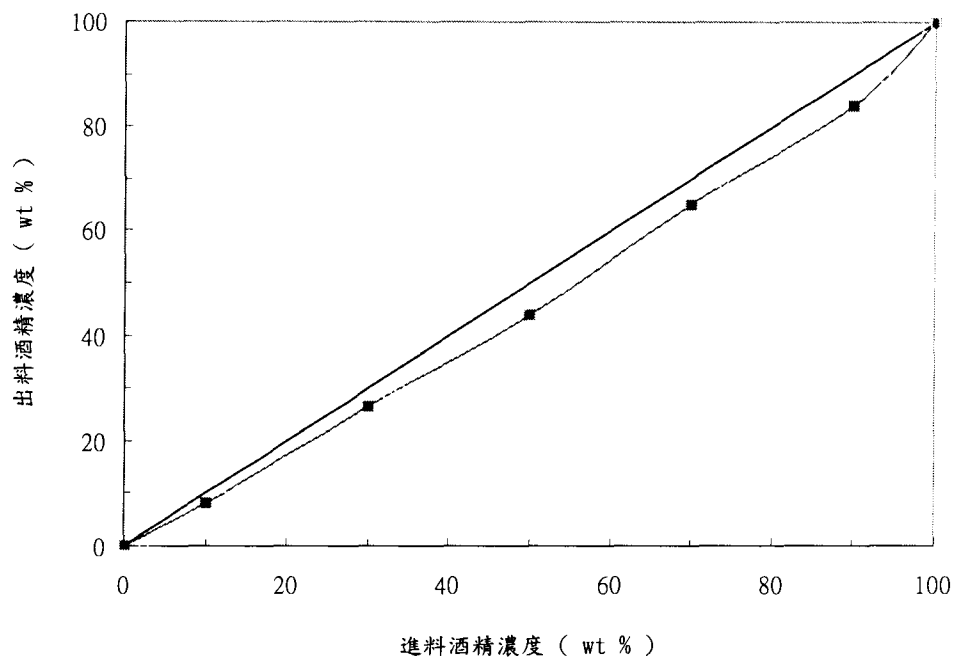


圖 3.4 PVDF - g - PAA(0.2) 薄膜之進料濃度與出料濃度關係。

表 3.4 室溫下 PVDF-g-PAA (0.3) 薄膜  
之滲透蒸發分離水/酒精混合液

| 進料酒精濃度<br>( wt % ) | 出料酒精濃度<br>( wt % ) | 流 通 率<br>( kg/m <sup>2</sup> *hr ) | 水之選擇係數 |
|--------------------|--------------------|------------------------------------|--------|
| 0                  | 0                  | 1.05                               | 1.0    |
| 10                 | 6                  | 1.02                               | 1.74   |
| 30                 | 17                 | 0.76                               | 2.09   |
| 50                 | 31                 | 0.68                               | 2.23   |
| 70                 | 53                 | 0.72                               | 2.07   |
| 90                 | 79                 | 0.75                               | 2.39   |

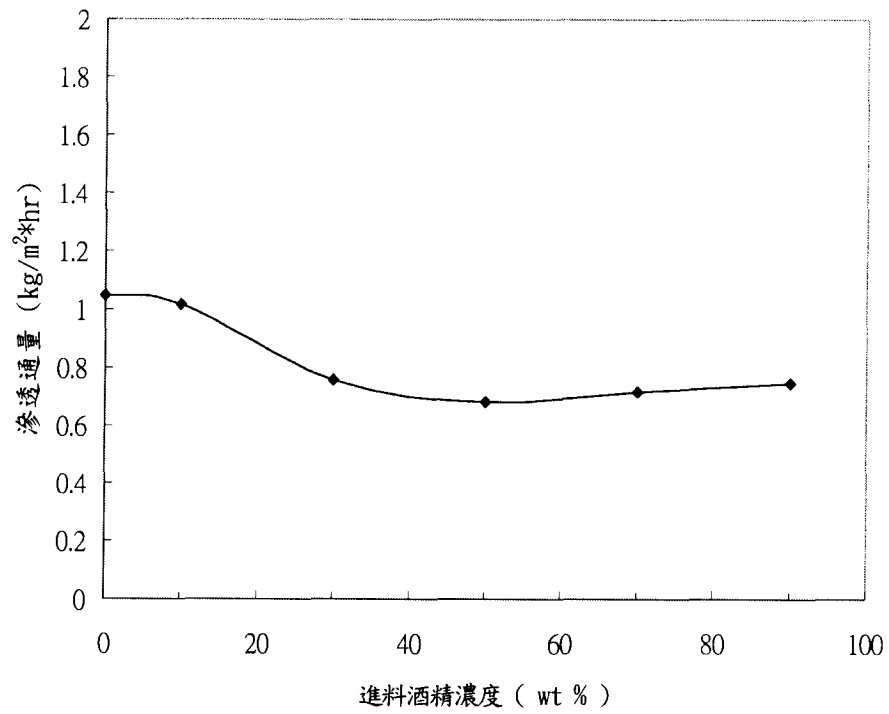


圖 3.5 PVDF - g - PAA(0.3) 薄膜之進料濃度與通量關係。

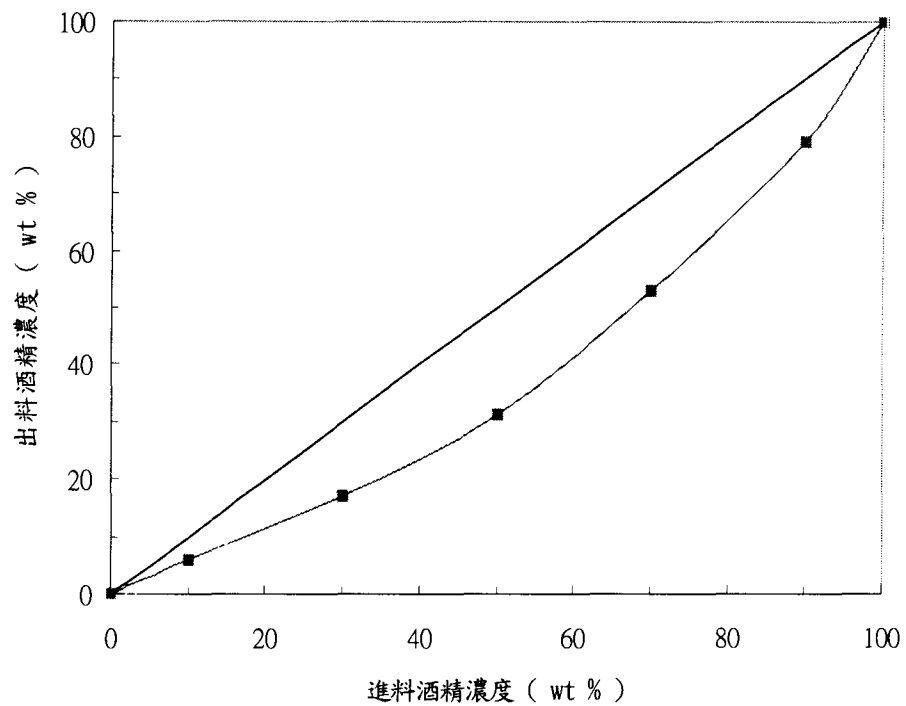


圖 3.6 PVDF - g - PAA(0.3) 薄膜之進料濃度與出料濃度關係。

表 3.5 室溫下 PVDF-g-PAA (0.45) 薄膜  
之滲透蒸發分離水/酒精混合液

| 進料酒精濃度<br>( wt % ) | 出料酒精濃度<br>( wt % ) | 流 通 率<br>( kg/m <sup>2</sup> *hr ) | 水之選擇係數 |
|--------------------|--------------------|------------------------------------|--------|
| 0                  | 0                  | 1.2                                | 1.0    |
| 10                 | 4.8                | 0.99                               | 2.2    |
| 30                 | 14                 | 0.64                               | 2.63   |
| 50                 | 24.5               | 0.57                               | 3.08   |
| 70                 | 51.5               | 0.6                                | 2.20   |
| 90                 | 77                 | 0.76                               | 2.69   |

表 3.6 室溫下 PVDF-g-PAA (0.75) 薄膜  
之滲透蒸發分離水/酒精混合液

| 進料酒精濃度<br>( wt % ) | 出料酒精濃度<br>( wt % ) | 流 通 率<br>( kg/m <sup>2</sup> *hr ) | 水選擇係數 |
|--------------------|--------------------|------------------------------------|-------|
| 0                  | 0                  | 1.17                               | 1.0   |
| 10                 | 3                  | 0.88                               | 3.59  |
| 30                 | 10                 | 0.62                               | 3.86  |
| 50                 | 21                 | 0.51                               | 3.76  |
| 70                 | 45                 | 0.42                               | 2.85  |
| 90                 | 73                 | 0.37                               | 3.33  |

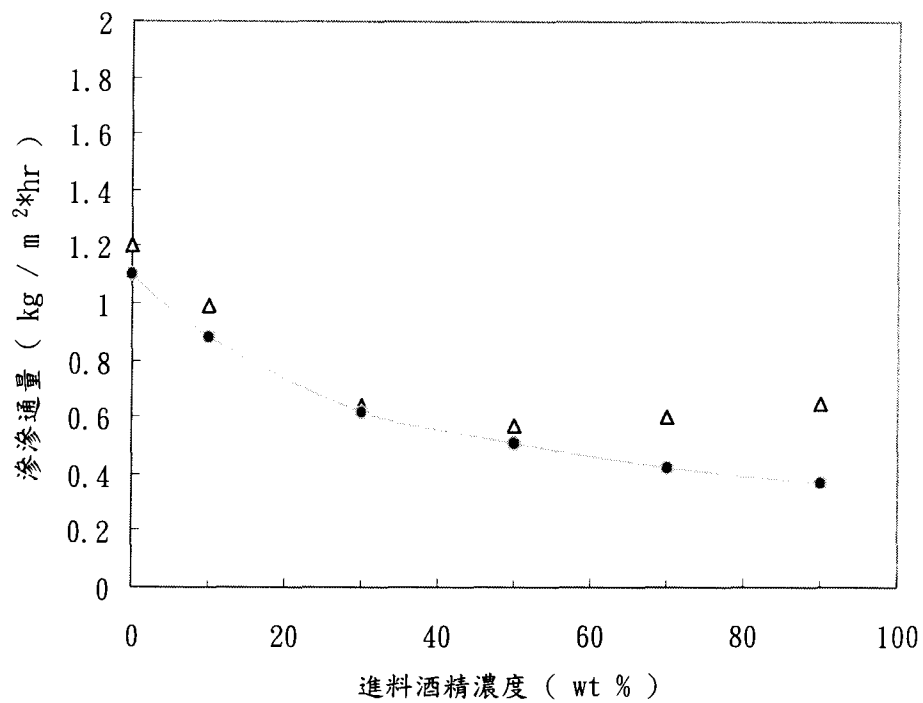


圖 3.7 —▲— PVDF-g-PAA(0.45) 薄膜之進料濃度與通量關係，—●— PVDF-g-PAA(0.75) 薄膜之進料濃度與通量關係

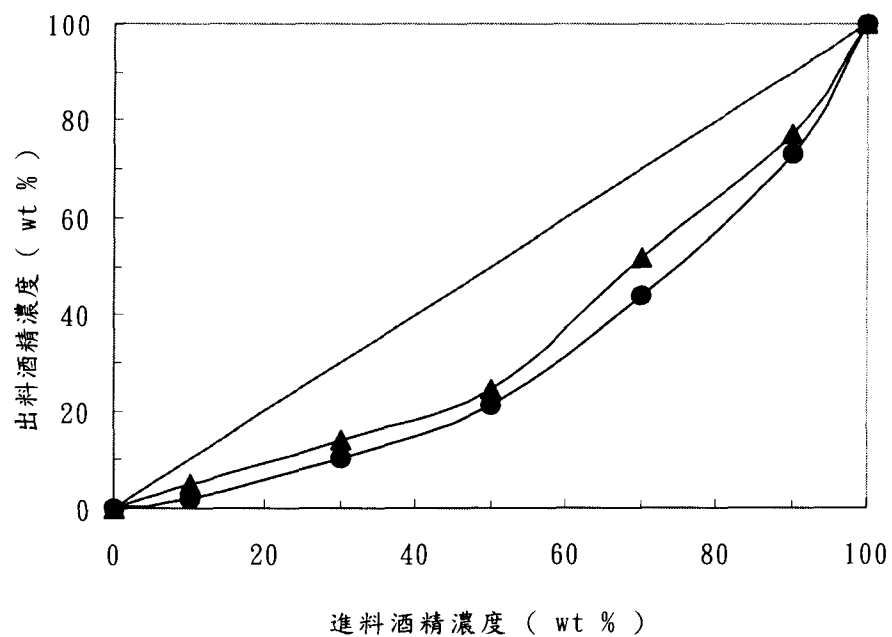


圖 3.8 —▲— PVDF-g-PAA(0.45) 薄膜之進料濃度與出料濃度之關係，—●— PVDF-g-PAA(0.75) 薄膜之進料濃度與出料濃度之關係。

## 四、實驗結果

### 4.1 薄膜改質

本實驗利用 FTIR 來證明，電漿改質法，可以將壓克力酸接枝到 PVDF 薄膜表面，圖 4.1 (A) 為未經改質的 PVDF 薄膜，而圖 4.1 (B) 為經過接枝壓克力酸的 PVDF 薄膜，圖 4.1 (B) 顯示在  $1710\text{cm}^{-1}$  的位置有明顯的吸收峰，乃為壓克力酸結構中的 C=O stretching 所造成，而未改質的 PVDF 薄膜並不具有此吸收峰，由此可以證明壓克力酸單體可藉由電漿改質法的接枝到 PVDF 薄膜表面。

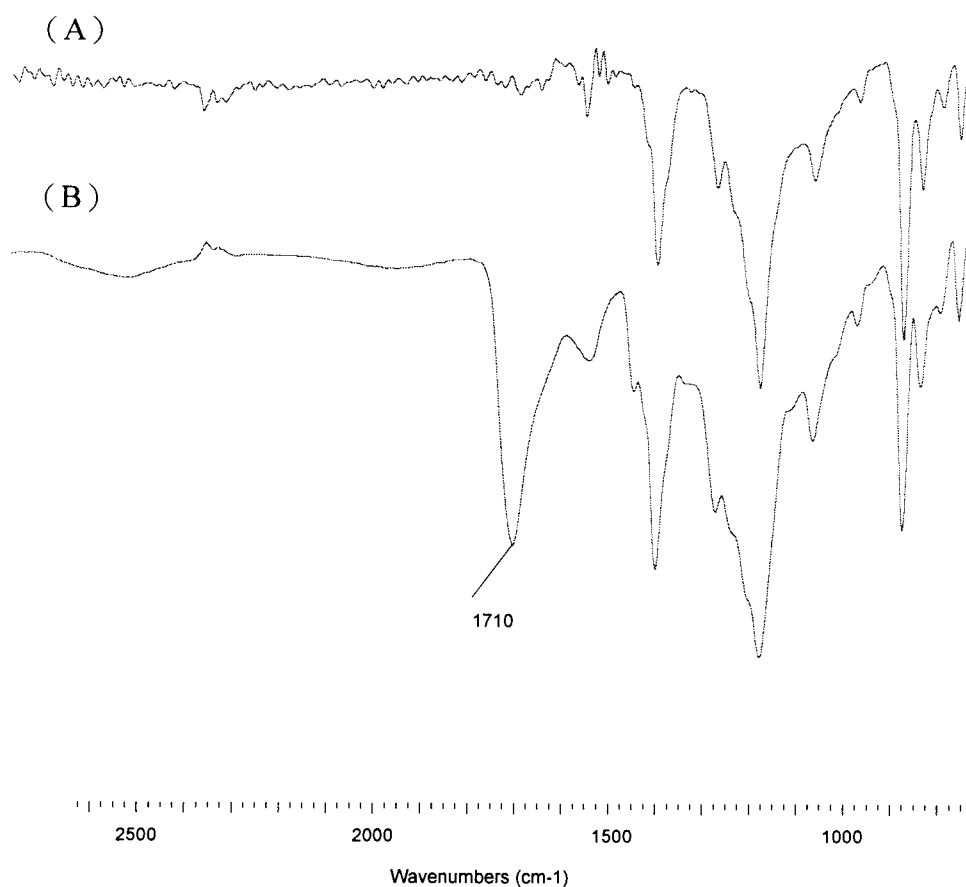


圖 4.1 FTIR 光譜 (A) 原 PVDF 薄膜，(B) 經改質後的 PVDF 薄膜，  
接枝量  $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

電漿改質是利用電漿活化薄膜表面，藉此接枝上一層緻密層，此一緻密層為滲透蒸發之關鍵，為了更進一步了解電漿改質之接枝量對滲透蒸發程序分離乙醇/水溶液之影響。我們首先在固定的接枝時間與溫度下，探討壓克力酸濃度對接枝量的影響，圖 3.1 中是在通氫氣下 (0.4torr)、以電漿處理薄膜 60 秒、再經曝氣 10 分鐘後，置於各種單體濃度下在 80 °C 進行接枝反應所得之結果，當單體濃度低於 30 wt % 時接枝量並不會隨著濃度的變化而大幅改變，而濃度超過 30 wt % 時則會快速提升。

其次在固定反應單體的濃度，探討接枝量隨著反應時間的變化情形，其它條件方面和圖 3.1 相同，圖 3.2 顯示在 20、25、30 wt % 的壓克力酸單體中，隨著反應時間增加其接枝量成緩慢成長的趨勢。然而要注意當反應單體濃度超過 40 wt % 時，反應的溶液本身會很快速的自身聚合，而結膠停止反應，並將薄膜困於其中；而加長反應時間時則當薄膜表面上的自由基慢慢減少，也會使得單體本身的反增加而導致結膠。

## 4.2 滲透蒸發

在滲透蒸發方面主要探討滲透通量 (Q)，及選擇係數 ( $\alpha$ )；

其中：

$$Q = W / (A * t)$$

其中 W 為滲透端所收集到的溶液重 (kg)，A 為膜材與進料混合液的接觸面積 (m<sup>2</sup>)，t 為收集的時間 (hr)。



$$\alpha_{\text{水}} = (y_{\text{水}} / y_{\text{酒精}})_{\text{出料}} / (x_{\text{水}} / x_{\text{酒精}})_{\text{進料}}$$

x、y 分別為酒精或水的重量組成。

薄膜 PVDF - g - PAA(0.2) 是在 0.4torr 的氬氣下電漿處理 60 秒，再置於 80°C 下 15 wt % AA 反應 6 小時，其接枝量為 0.2 mg/cm<sup>2</sup>，表 3.3、圖 3.3 與圖 3.4 分別顯示其滲透通量，與分離情況，由實驗數據可知此薄膜幾乎沒有分離效果，其原因為接枝量太低以致無法將 PVDF 薄膜之孔隙完全覆蓋，而使得混合液從孔隙進出薄膜，而沒有分離效果。

PVDF - g - PAA(0.3) 薄膜，乃由 30 wt % 之 AA 單體溶液反應而成，其接枝量為 0.3 mg / cm<sup>2</sup>。其在滲透蒸發的結果列於表 3.4 與圖 3.5、圖 3.6，由於接枝量以經達到完全覆蓋 PVDF，所以分離的率果明顯的提高，不過由於聚壓克力酸之緻密層而造成滲透通量的降低，在圖 3.5 中滲透通量在低濃度時有較大的通量，這也說明了 PAA 是較容易被水所膨潤，因此在低濃度時讓水分子有更多的機會通過薄膜，而造成較大的通量。

當接枝更厚時，如 PVDF - g - PAA(0.45) 或 PVDF - g - PAA(0.75)，其分離度提升有限，但隨 PAA 接枝層的提高反而使得滲透通量降低，圖 3.7 中可看出在低濃度時，由於混合液中水的比例較高，將造成接枝層大量的膨潤，所以兩者通量差別不大；但在高濃度區時膨潤率果較差，也因此使得接枝量較大者滲透通量減低。在分離度分面，圖 3.8 顯示，兩者差異不大，兩者的選擇係數大多界於 2~4 之間，詳細數值分別列於表 3.5 和表 3.6。文獻上通常以為滲透蒸發分離係數 (PSI) = 滲透通量 \* 選擇

係數 \* 1000，來判斷薄膜分離之整體效率，當 PSI 值越大時代表薄膜越符合經濟成本。

圖 4.1 為進料濃度和 PSI 的關係，其中在低濃度進料的 PSI 值是接枝量較大的為大，主要是因 PAA 較親水所致，在高濃度的進料時因 PAA 相對較不親酒精，所以高接枝的滲透通量將會大大降低，也使得 PSI 值不如接枝量少的，整體來說隨著接枝量的上升選擇係數和滲透通量成一反走勢，當接枝量達某一定值後選擇係數在往上提升有限，但隨 PAA 接枝層的提高反而使得滲透通量降低，也因此降低了整體的率效。

表 4.1 室溫下 PVDF-g-PAA (0.45) 薄膜與  
PVDF-g-PAA (0.75) 薄膜之酒精/水分離 PSI 值

|                        | 10%  | 30%  | 50%  | 70%  | 90%  |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| PVDF -g-<br>PAA (0.45) | 2248 | 2001 | 2095 | 1582 | 2016 |
| PVDF -g-<br>PAA (0.75) | 3162 | 2391 | 1918 | 1198 | 1232 |

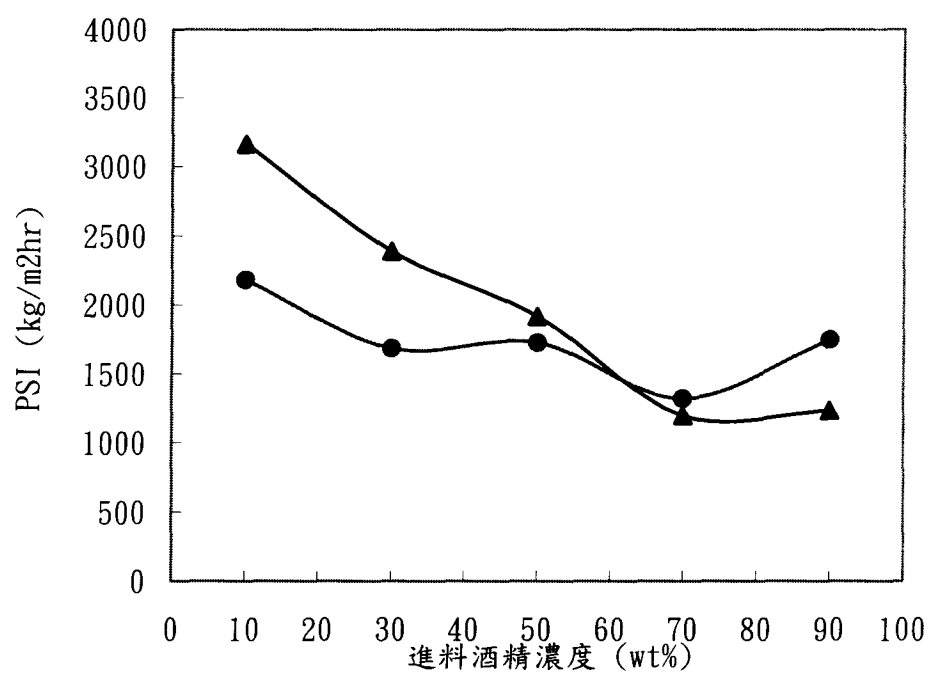


圖 4.1 —▲— PVDF-g-PAA(0.75) 薄膜之進料濃度與 PSI 關係， —●— PVDF-g-PAA(0.45) 薄膜之進料濃度與 PSI 值。

### 4.3 薄膜結構分析

圖 4.2 是 20 wt % PVDF 溶於 80 wt % NMP，沉澱液為純水時所製作之薄膜，薄膜雖有皮層的產生（圖 4.2A），但經過的滲透蒸發測試，其滲透通量極大而沒有分離度，可以由此得知此皮層乃為一疏鬆層，在其截面部份更是一相通的手指結構，因此本實驗將此膜薄拿來當電漿改質的基材。

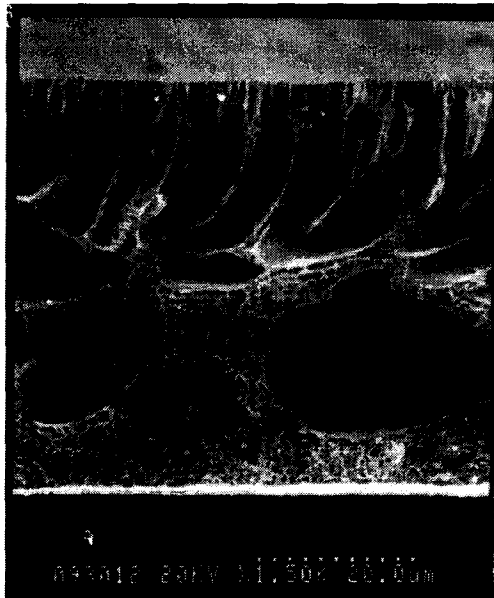
而圖 4.3 是以基材來接枝後的薄膜，其為 PVDF - g - PAA(0.45)，可以從圖 4.3 (A) 的部份看出有一層物質接枝上去，此一層就是之後用來做滲透蒸發的緻密層。



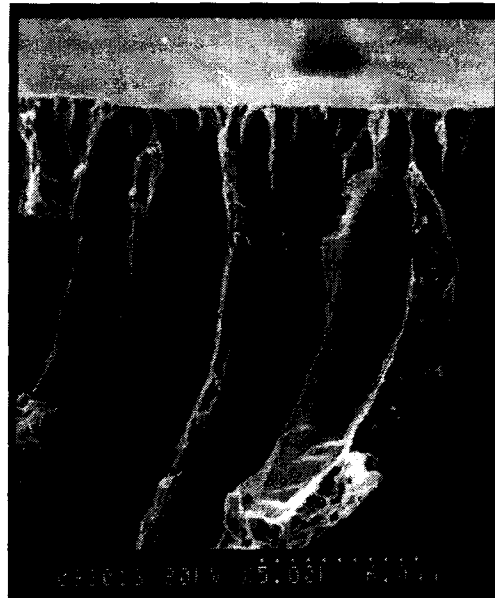
4.2A



4.2B

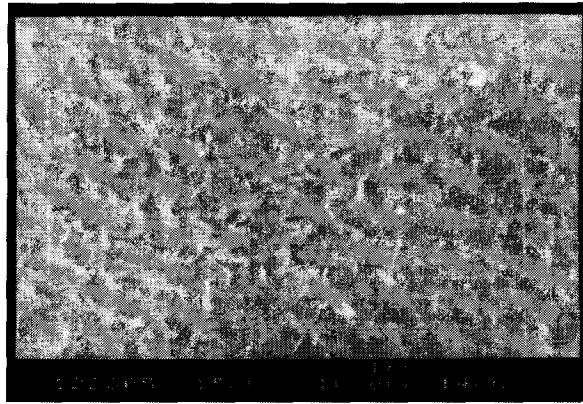


4.2C

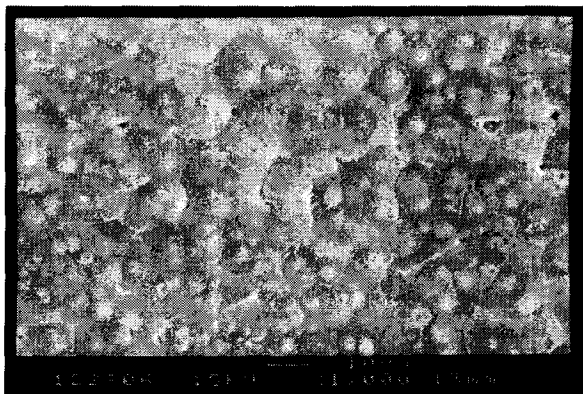


4.2D

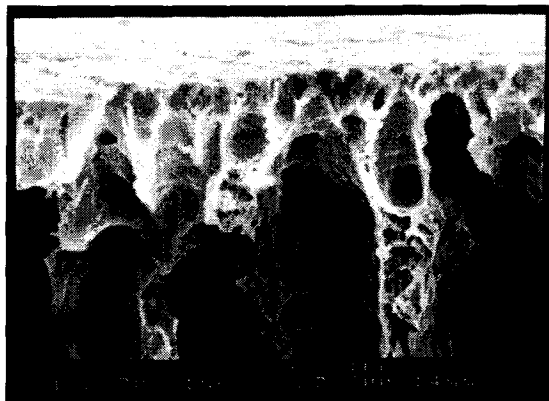
圖 4.2 20 wt % PVDF (HP)、80 wt % NMP 溼式法製備薄膜之 SEM 圖。  
4.2A 為上表面，4.2B 為下表面，4.2C 為截面，4.2D 為皮層特寫。



4.3 A



4.3 B



4.3 C

圖 4.3 PVDF - g - PAA(0.45) 薄膜之 SEM 圖。4.3A 為上表面，  
4.3B 為下表面，4.3C 為截面。

## 五、結論與建意

經由電漿改質法我們已成功的將壓克力酸接枝於 PVDF 薄膜表面上，接著將其應用在滲透蒸發分離酒精和水的混合液，也有不錯的結果，其 PSI 值已達到 3000 以上。

在各種不同的接枝量下，我們也了解當接枝量達某一定值之後，繼續提高接枝量，則選擇係數提升有限而通量卻隨之下降，在經濟效益上得到反效果。在未來的幾個月希望能為實驗帶來突破，其主要的研究有三，一是將接枝上的壓克力酸離子化以期得到更大的通量、二是改變 PVDF 基材結構，以得到更大的滲透通量、三是使用多層分離以求得更好的分離效果；經初步的實驗以上三種的構想都可以使 PSI 值在向上提升，目前約可使其提升至數萬，可以說已達到工廠生產的要求。